

10/541206

JC20 Rec'd PCT/PTO 05 JUL 2005

DOCKET NO.: 273621US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Juergen SCHMIDT-THUEMMES, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/14873

INTERNATIONAL FILING DATE: December 24, 2003

FOR: METHOD FOR PRODUCING STABLE AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS BASED ON CONJUGATED ALIPHATIC DIENES AND VINYL AROMATIC COMPOUNDS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

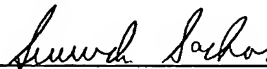
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany | 103 00 460.2 | 07 January 2003 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/14873. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 00 460.2

Anmeldetag:

07. Januar 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

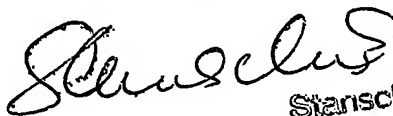
Verfahren zur Herstellung stabiler wässriger
Polymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten
aliphatischen Dienen und vinylaromatischen
Verbindungen

IPC:

C 08 F 2/26

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Stanschus

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Copolymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von

- 5
- a) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen konjugierter aliphatischer Diene,
 - b) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen vinylaromatischer Verbindungen,
 - c) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren,
 - 10 d) 0 bis 20 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäurenitrile

sowie

- 15
- e) 0 bis 20 Gew.-Teilen sich von Monomeren b) unterscheidenden copolymerisierbarer Verbindungen,

wobei die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Monomeren a) bis e) 100 Gew.-Teile beträgt, in Gegenwart von Wasser und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen Emulgatoren, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, wobei als Emulgatoren

- 20
- f) Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettsäurealkohole und/oder
 - g) Salze von Estern und Halbestern von Alkylpolyoxyethylensulfosuccinaten

25 eingesetzt werden, wobei 15 bis 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit zugegeben werden, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Monomeren a) bis e) erreicht ist, und wobei 1 bis 50 % der der Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen durch Zusatz von Base neutralisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilneutralisation der Monomeren c) vor der Polymerisation erfolgt.

- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) bis g) dem Polymerisationsreaktor während der Polymerisation über eine gemeinsame Zufuhrleitung zugeführt werden.

- 35 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) bis g) und wenigstens eine Teilmenge des Wassers während der Zufuhr mittels einer Mischvorrichtung zu einer Emulsion gemischt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischvorrichtung wenigstens ein statischer, ein dynamischer Mischer und/oder eine Mischdüse verwendet wird.

- 40 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in die gemeinsame Zufuhrleitung eidosiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation in Anwesenheit einer Polymersaat durchgeführt wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Teilmenge des Wassers und gegebenenfalls Teilmengen einer oder mehrerer der Komponenten a) bis g) sowie Teil- oder Gesamtmengen einer Polymersaat oder weiterer üblicher Zusatzstoffe im Polymerisationsreaktor vorgelegt werden und die Zufuhr der Restmengen dieser Komponenten nach Initiierung der radikalischen Polymerisation in die Flüssigphase des Reaktionsgemisches erfolgt.

Verfahren zur Herstellung stabiler wässriger Polymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Copolymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von

10

- a) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen konjugierter aliphatischer Diene [Monomere a)],
- b) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen vinylaromatischer Verbindungen [Monomere b)],
- c) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c)],
- d) 0 bis 20 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäurenitrile [Monomere d)]

15

sowie

20

- e) 0 bis 20 Gew.-Teilen sich von Monomeren b) unterscheidenden copolymerisierbarer Verbindungen [Monomere e)],

25

wobei die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Monomeren a) bis e) 100 Gew.-Teile beträgt, in Gegenwart von Wasser und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen Emulgatoren, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, wobei als Emulgatoren

- f) Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettsäurealkohole und/oder
- g) Salze von Estern und Halbestern von Alkylpolyoxyethylensulfosuccinaten

30

eingesetzt werden, wobei 15 bis 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit zugegeben werden, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Monomeren a) bis e) erreicht ist, und wobei 1 bis 50 % der der Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen durch Zusatz von Base neutralisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilneutralisation der Monomeren c) vor der Polymerisation erfolgt.

35

40

EP-B 819708 offenbart wässrige Copolymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen, welche eine gute Stabilität gegenüber mehrwertigen Ionen, beispielsweise Kalzium-Ionen, besonders bei hohen Temperaturen und unter Einwirkung von Scherkräften aufweisen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Kennzeichnend für das Herstellverfahren ist, dass spezielle Emulgatoren verwendet und diese dem Polymerisationsgemisch nach einem definierten Zugabeprofil zugegeben werden sowie eine Teilneutralisation der ebenfalls einpolymerisierten ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren während der Polymerisationsreaktion erfolgt. Nachteilig an diesem Verfahren

2

ist, dass die erhaltenen Copolymerisatdispersionen Koagulatgehalte aufweisen, welche die Anwendung der wässrigen Copolymerisatdispersionen in verschiedenen Anwendungsgebieten stören und daher in kosten- und zeitaufwendigen Filtrationen abgetrennt werden müssen.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Herstellverfahrens für wässrige Copolymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen, welches entsprechende wässrige Copolymerisatdispersionen mit niedrigeren Koagulatgehalten zur Verfügung stellt.

- 10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden zur Herstellung der wässrigen Copolymerisatdispersionen häufig

15

25 bis 70 Gew.-Teile

Monomere a),

25 bis 70 Gew.-Teile

Monomere b),

0,1 bis 8 Gew.-Teile

Monomere c),

0 bis 15 Gew.-Teile

Monomere d) sowie

20

0 bis 15 Gew.-Teile

Monomere e)

und oft

25

25 bis 60 Gew.-Teile

Monomere a),

25 bis 70 Gew.-Teile

Monomere b),

1 bis 5 Gew.-Teile

Monomere c),

0 bis 10 Gew.-Teile

Monomere d) sowie

0 bis 10 Gew.-Teile

Monomere e)

30

eingesetzt.

35

Als konjugierte aliphatische Diene [Monomere a)] kommen bevorzugt Butadien, Isopren, Penta-
dien-1,3, Dimethylbutadien und/oder Cyclopentadien in Frage. Als vinylaromatische Verbindun-
gen [Monomere b)] werden insbesondere genannt Styrol, α -Methylstyrol und/oder Vinyltoluol. Als
ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c)] werden bevor-
zugt eingesetzt 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und
Dicarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure.
Bevorzugt werden als ethylenisch ungesättigte Carbonsäurenitrile genannt Acrylnitril und/oder
Methacrylnitril [Monomere d)] und als copolymerisierbare Vinylverbindungen [Monomere e)],

40

Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, in denen die Alkylgruppe 22 oder weniger Kohlen-
stoffatome enthält, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Isopro-
pyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat sowie Allylester gesättigter Mo-
nocarbonsäuren, Vinylester, Vinylether, Vinylketone, Dialkylester ungesättigter Dicarbonsäuren,
Vinylacetat und/oder Vinylpyridin, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid.

Die Emulgatoren werden erfindungsgemäß bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 4,5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der obengenannten Monomere a) bis e), eingesetzt. Als Emulgatoren eignen sich erfindungsgemäß insbesondere Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettalkohole, die aus einem geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehen, der über eine Ethergruppe mit einer Poly- oder Oligoethylenoxysequenz verknüpft ist und deren Endgruppen aus einem Sulfatrest bestehen. Als Poly- oder Oligoethylenoxysequenzen kommen dabei Ethylenoxidoligomere in Frage mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 30 Ethylenoxideinheiten, bevorzugt 2 bis 7 Ethylenoxideinheiten.

Besonders bevorzugt werden als Fettalkoholethersulfate solche genannt, die als Fettalkohol einen C_8 - C_{18} -Alkylrest enthalten, z.B. Capryl-, Caprin-, Lauryl-, Myristyl-, Olein- oder Elaidinalkohol. Besonders bevorzugt sind Lauryl-oligoethylenoxysulfat, Palmityl-oligoethylenoxysulfat, Stearyl-oligoethylenoxysulfat und Oleyl-oligoethylenoxysulfat, wobei die Oligoethylenoxysequenz besonders bevorzugt aus 2 bis 7 Ethylenoxideinheiten besteht.

Als Fettalkohol kann dabei sowohl die reine Ausgangsverbindung oder aber auch die häufig bei den synthetischen Fettalkoholen anfallenden Gemische homologer und isomerer Alkylreste, z.B. ein Gemisch aus C_{12} - und C_{13} -Fettalkoholen eingesetzt werden. Typischerweise drückt der Ethoxylierungsgrad nur den Mittelwert einer Verteilung aus.

Die freie Säuregruppe des Sulfatrestes liegt üblicherweise neutralisiert als Ammonium- oder Alkalimetallsalz vor, die Neutralisation kann aber auch während der Dosierung durch die eingesetzte Base erfolgen.

Weiterhin können erfindungsgemäß als Emulgatoren Ester oder Halbester von Alkylpolyoxyethylensulfosuccinaten eingesetzt werden. Dabei ist die Sulfobernsteinsäure einfach oder doppelt mit Poly- oder Oligoethylenoxid mit 2 bis 30 Ethylenoxideinheiten, bevorzugt 2 bis 7 Ethylenoxideinheiten, insbesondere 2 bis 5 Ethylenoxideinheiten verestert, wobei die Endgruppe der genannten Ester und Halbester aus einem Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehen, der geradkettig oder verzweigt ist. Als C_8 - C_{18} -Kohlenstoff enthaltende Alkylreste werden insbesondere genannt: Capryl-, Caprin-, Lauryl-, Myristyl-, Stearyl- und Elaidinalkohol.

Die radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation wird in einer dem Fachmann bekannten Weise durch wasserlösliche Radikalinitiatoren initiiert. Genannt werden insbesondere organische und/oder anorganische Peroxide, wie z.B. Alkalimetallperoxodisulfate und/oder Azoverbindungen oder kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, wie z.B. tert.-Butylhydroperoxid und das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure, oder kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten, z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit und/oder Natriumdisulfit und anstelle von Was-

serstoffperoxid tert.-Butylhydroperoxid oder Alkalimetallperoxidsulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfate eingesetzt werden. Anstelle eines wasserlöslichen Eisen(II)-salzes wird häufig eine Kombination aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen benutzt. Das Initiatorsystem kann nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise zugesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Ganz besonders bevorzugt sind Peroxide, z.B. Alkalimetallperoxodisulfate, wie Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat. Die Zugabe der üblicherweise in Wasser gelösten Radikalinitiatoren in den Polymerisationsreaktor erfolgt in der Regel über einen separaten Zulauf.

Die günstigste Menge an wasserlöslichen Initiatoren kann leicht durch entsprechende Vorversuche ermittelt werden. Üblicherweise werden die wasserlöslichen Initiatoren in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der zu polymerisierenden Monomeren zugegeben.

Darüber hinaus können für die erfindungsgemäße Emulsionspolymerisation noch die bekannten Molekulargewichtsregler, wie Mercaptoverbindungen, wie z.B. tertiäres Dodecylmercaptan oder dimeres α -Methylstyrol, zugegeben werden. Zusätzlich können noch weitere Hilfsmittel wie Komplexierungsmittel, beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure-Na-Salz (EDTA-Na) z.B. für störende Metallionen, Inhibitoren, z.B. Hydrochinonmonomethylether oder Schaumdämpfer der Emulsionspolymerisation zugegeben werden. Die Molekulargewichtsregler und die Hilfsmittel sind bekannt und beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, S. 297 ff., 1961, Stuttgart.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß wässrigen Dispersionen ist es wesentlich, dass 15 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 85 Gew.-%, der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit dem Reaktionsgemisch zugegeben werden, in der bis zu 40 %, bevorzugt 35 % des Gesamtumsatzes der Einsatzkomponenten erreicht ist. Die Umsatzrate der Einsatzkomponenten kann leicht durch eine Bestimmung des Feststoffgehaltes der Dispersion mittels einer Eindampfprobe bzw. mittels reaktionscalorimetrischer Messungen bestimmt werden.

In einer besondere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisation zur Herstellung der wässrigen Dispersion von Copolymerisaten kann es von Vorteil sein, bis zu 15 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Menge an Emulgatoren gleich zu Beginn der Polymerisation dem Reaktionsgemisch zuzugeben und die restliche Menge, d.h. bis zu 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren dann innerhalb der Zeit zuzugeben, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Einsatzkomponenten erreicht ist.

Die Dosierate der Emulgatoren während der Emulsionspolymerisation ist auch abhängig von der angestrebten Teilchengröße der Endpolymere und von der Reaktionsgeschwindigkeit und kann leicht durch einige Vorversuche ermittelt werden. Das Optimum wird dabei durch eine minimale Menge an Ausscheidungen (Koagulat) während der Polymerisation, das Erzielen der gewünschten Endteilchengröße und -verteilung und das Maximum der Stabilität der resultierenden Polymerdispersion gegenüber mehrwertigen Ionen bestimmt.

Die restliche Menge an Emulgatoren, d.h. 85 bis 15 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren, kann während der verbleibenden Zeit der Polymerisation dem Reaktionsgemisch zudosiert oder nach Beendigung der Polymerisation der Dispersion zugesetzt werden.

5

Weiterhin entscheidend für die angestrebten Eigenschaften der wässrigen Dispersion von Copolymerisaten ist die 1 bis 50 %ige Neutralisation der zur Polymerisation eingesetzten copolymerisierbaren Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c)]. Bevorzugt werden 5 bis 45 % der zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen mit Basen neutralisiert.

10

Als Basen eignen sich insbesondere wässrige Lösungen von Alkalimetalloxiden oder -hydroxiden, ganz besonders bevorzugt wässrige Ammoniumhydroxid-, Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösungen.

15

Verfahrenswesentlich ist, dass die Teilneutralisation der den Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen vor der eigentlichen Polymerisationsreaktion erfolgt. Dies erfolgt beispielsweise dergestalt, dass die Carbonsäuremonomeren c) in einem separaten Behälter mit der entsprechenden Menge an Base teilneutralisiert und erst dann der Polymerisation zugeführt werden.

20

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Komponenten a) bis g) dem Polymerisationsreaktor während der Polymerisation über eine gemeinsame Zuführleitung zugeführt werden. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dabei die Komponenten a) bis g) und wenigstens eine Teilmenge des Wassers während der Zufuhr mittels einer Mischvorrichtung zu einer Emulsion gemischt, wobei die Monomeren c) in der teilneutralisierten Form eingesetzt werden.

25

Als Mischvorrichtung können in dem erfindungsgemäßen Verfahren einer oder auch mehrere Mischer verwendet werden, wobei es sich um Mischer gleicher oder verschiedener Bauart handeln kann, die in beliebiger Reihenfolge, Anordnung und Kombination verwendet werden, wie z.B. Reihenanzordnung aller Mischer, Kombination aus Parallel- und Reihenanzordnung oder Parallelanzordnung aller Mischer. Werden mehrere Mischer verwendet, so ist die Reihenanzordnung bevorzugt.

30

Geeignete Mischer sind insbesondere dynamische Mischer, deren Mischorgane bewegliche Teile enthalten und statische Mischer, d.h. Mischorgane ohne bewegte Teile im Inneren, die insbesondere nach dem Inline-Prinzip arbeiten.

35

Geeignete Mischer werden z.B. in A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, S. 104 ff. (1993) beschrieben.

40

Geeignete dynamische Inline-Mischer sind z.B. die in ZFL-Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und -Verfahrenstechnik (1982) 33(3), S. 139 ff. beschriebenen Kratzwärmetauscher, nach dem

Rotor-Stator-Prinzip arbeitende Zerkleinerungsmaschinen wie z.B. Zahnkranzdispergiermaschinen, Kolloid- und Korundscheibenmühlen sowie Hochdruck- und Ultraschallhomogenisatoren.

Geeignete dynamische Inline-Mischer sind weiterhin Rohrdurchlaufmischer.

5

Geeignete statische Inline-Mischer sind z.B. die in ZFL-Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und -Verfahrenstechnik (1982) 33(3) S. 139 ff. beschrieben, wie z.B. Ross-ISG-Mischer, bei denen der Fluidstrom durch Einbauten mit Bohrungen geführt wird, die ihn in Teilströme zerlegen, die anschließend seitlich versetzt und in anderer Reihenfolge wieder zusammengeführt werden, oder statische Mischer, die mehrere gleichartige, feststehende Mischelemente umfassen, die - jeweils um 90° versetzt - hintereinander in ein Rohr oder einen Kanal eingebaut sind (z.B. Kenics-, Sulzer SMV- und Sulzer SMX-Mischer).

10

15

Weitere geeignete statische Inline-Mischer sind Scherspaltmischer, wie die in der EP-B-101 007 beschriebenen Strahldispergatoren.

20

Weitere geeignete Mischer sind auch Vorrichtungen zur Inline-Emulgierung, wie Membranen, Jet-Mischer, Mischdüsen und gekrümmte, rohrförmige Vorrichtungen mit im wesentlichen kreisförmigem oder ellipsoidem Querschnitt.

25

Vorzugsweise wird als Mischvorrichtung mindestens ein Inline-Mischer verwendet, der zweckmäßigerweise in der Zuführleitung unmittelbar vor dem Reaktionsgefäß angebracht ist.

Insbesondere bevorzugt umfaßt die Mischvorrichtung einen dynamischen Mischer, einen statischen Mischer und/oder eine Mischdüse. Werden zwei Mischer verwendet, so sind diese in Reihe geschaltet. Als dynamischer Mischer wird dabei vorzugsweise ein Rohrdurchlaufmischer oder eine Zahnkranzdispergiermaschine, z.B. vom Typ Megatron der Fa. Kinematica verwendet.

30

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Komponenten a) bis g) und wenigstens eine Teilmenge des Wassers während der Zufuhr mittels einer Mischvorrichtung zu einer Emulsion gemischt, wobei jedoch wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert wird. Dabei ist es besonders günstig, wenn wenigstens eine Teilmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert wird. Häufig wird ≥ 50 Gew.-%, ≥ 60 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-% oder sogar die Gesamtmenge der zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderlichen Base in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung in die gemeinsame Zuführleitung eindosiert.

35

Vorteilhaft werden die Mengenströme der Einzelkomponenten a) bis g), die zur Teilneutralisation der Monomeren c) erforderliche Base sowie das zur Ausbildung einer wässrigen Emulsion benötigte Wasser und gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe mengengeregelt der Zuführleitung in Strömungsrichtung vor der Mischvorrichtung zugeführt. Insbesondere durch diese separaten Mengenregelungen der Einzelströme kann das für das erfindungsgemäße Herstellverfahren

40

spezifische Anforderungsprofil, hinsichtlich Emulgatormenge bei vorgegebenem Monomereinsatz und Teilneutralisation der Monomeren c) in einfacher Weise realisiert werden.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation in Anwesenheit einer Polymersaat. Die Menge an Polymersaat beträgt 0,01 bis 2,0 Gew.-Teile, häufig 0,1 bis 1,5 Gew.-Teile und oft 0,1 bis 1,0 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmonomerenmenge.

- 10 Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser der eingesetzten Polymersaat beträgt häufig ≤ 80 nm oder ≤ 60 nm und insbesondere ≤ 50 nm oder ≤ 40 nm. Die Bestimmung der gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ist dem Fachmann bekannt und erfolgt beispielsweise über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge. Unter gewichtsmittlerem Teilchendurchmesser wird in dieser Schrift der nach der Methode der Analytischen Ultrazentrifuge ermittelte gewichtsmittlere D_{w50} -Wert verstanden (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175).

- 20 Vorteilhaft ist es, wenn die verwendete Polymersaat monomodal ist und eine enge Teilchengrößenverteilung aufweist. Unter enger Teilchengrößenverteilung soll im Rahmen dieser Schrift verstanden werden, wenn das Verhältnis der nach der Methode der Analytischen Ultrazentrifuge ermittelten gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D_{w50} und zahlenmittleren Teilchendurchmesser D_{N50} [D_{w50}/D_{N50}] $\leq 2,0$, bevorzugt $\leq 1,5$ und insbesondere bevorzugt $\leq 1,2$ oder $\leq 1,1$ ist.

- 25 Üblicherweise wird die Polymersaat in Form einer wässrigen Polymerdispersion eingesetzt. Die vorgenannten Mengenangaben beziehen sich dabei auf den Polymerfeststoffanteil der wässrigen Polymersaatdispersion; sie sind daher als Gew.-Teile Polymersaatfeststoff, bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomere angegeben.

- 30 Die Herstellung einer Polymersaat ist dem Fachmann bekannt und erfolgt üblicherweise dergestalt, dass eine relativ kleine Menge an Monomeren sowie eine relativ große Menge an Emulgatoren gemeinsam mit entionisiertem Wasser in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und bei Reaktionstemperatur eine ausreichende Menge an Polymerisationsinitiator zugegeben wird.

- 35 Erfindungsgemäß bevorzugt wird eine Polymersaat mit einer Glasübergangstemperatur ≥ 50 °C, häufig ≥ 60 °C oder ≥ 70 °C und oft ≥ 80 °C oder ≥ 90 °C eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist eine Polystyrol- oder eine Polymethylmethacrylat-Polymersaat.

- 40 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Gesamt- oder eine Teilmenge der Polymersaat im Polymerisationsreaktor vorgelegt und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge im Laufe der Emulsionspolymerisation zugegeben werden. Oft wird die Gesamtmenge an Polymersaat vor Initiierung der Polymerisation im Polymerisationsreaktor vorgelegt.

In einer weiteren Ausführungsform werden wenigstens eine Teilmenge des Wassers und gegebenenfalls Teilmengen einer oder mehrerer der Komponenten a) bis g) sowie Teil- oder Gesamtmengen einer Polymersaat und weiterer üblicher Zusatzstoffe im Polymerisationsreaktor vorgelegt und anschließend die Polymerisation initiiert. Die Zufuhr der gegebenenfalls verbliebenen Restmengen dieser Komponenten beziehungsweise deren Gesamtmengen in den Polymerisationsreaktor erfolgt nach Initiierung der radikalischen Polymerisation, vorzugsweise in die Flüssigphase des Reaktionsgemisches. Hierfür ist es unerheblich, ob die Zufuhr über eine getauchte Zuführleitung erfolgt, deren Auslassöffnung innerhalb der Flüssigphase angeordnet ist, oder ob eine Öffnung des Polymerisationsreaktors im Bereich der Flüssigphase, wie beispielsweise im unteren Bereich der Reaktorwand oder am Reaktorboden, für die Zufuhr verwendet wird.

Wesentlich ist, dass die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise Stickstoff oder Argon erfolgt.

Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind dagegen von eher untergeordneter Bedeutung. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 100 °C.

Nach Beendigung des eigentlichen Polymerisationsverfahrens wird vorzugsweise noch einige Stunden unter Aufrechterhaltung der Polymerisationstemperatur nachgerührt. Daran können sich übliche Maßnahmen zur Restmonomerenentfernung, zur Einstellung des pH-Wertes oder sonstige Methoden zur Endeinstellung bestimmter Eigenschaften anschließen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Gesamtmenge an entionisiertem Wasser wird derart bemessen, dass die erhaltene wässrige Copolymerisatdispersion einen Polymerisatfeststoffgehalt ≥ 30 und ≤ 70 Gew.-%, häufig ≥ 35 und ≤ 65 Gew.-% und oft ≥ 40 und ≤ 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wässrige Copolymerisatdispersion aufweist.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind stabile wässrige Copolymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen zugänglich, welche einen deutlich reduzierten Koagulatgehalt aufweisen. Dadurch werden Produktverluste durch Koagulatbildung reduziert sowie gleichzeitig die Filtrationszeiten verkürzt und die entsprechenden Filterstandzeiten bei der Koagulatabtrennung erhöht.

35

Beispiele

Analytik

Die Feststoffgehalte wurden bestimmt, indem eine aliquote Menge 6 Stunden bei 140 °C in einem Trockenschrank getrocknet wurde. Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der in den jeweiligen Beispielen angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Messergebnisse dar.

Die Teilchengrößen der Polymersaat wurden nach der Methode der Analytischen Ultrazentrifuge (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, Bd. 185 (1984) Seiten 1025 bis 1039) bestimmt.

- 5 Der mittlere Teilchendurchmesser der Copolymerisatteilchen wurde generell durch dynamische Lichtstreuung an einer 0,005 bis 0,01 gewichtsprozentigen wässrigen Dispersion bei 23 °C mittels eines Autosizer IIC der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der mittlere Durchmesser der Kumulantenauswertung (cumulant z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion (ISO-Norm 13321).

- 10 Die Feinkoagulatgehalte wurden aus der Bestimmung des Siebrückstandes ermittelt, wobei in Abänderung von DIN 53786 jeweils 1 kg der wässrigen Polymerisatdispersion über ein Sieb der Maschenweite 10 µm filtriert wurden. Der Siebrückstand wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen, dann 5 Stunden bei 80 °C getrocknet und danach gewogen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsteilen Feinkoagulat, bezogen auf eine Million Gewichtsteile wässrige Copolymerisatdispersion (ppm). Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der in den jeweiligen Beispielen angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Messergebnisse dar.

Beispiel 1

- 20 In einem 150 l Polymerisationsreaktor mit MIG-Rührer wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur)

- | | |
|-------------|--|
| 13,680 kg | entionisiertes Wasser, |
| 0,003 kg | EDTA-Na-Salz (Trilon® B, der Fa. BASF AG, Deutschland) |
| 25 0,089 kg | einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung des Schwefelsäurehalbester eines ethoxylierten C ₁₂ -Fettalkohols (mittlerer Ethoxylierungsgrad 2 bis 3; Texapon® NSO der Fa. Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) |
| 2,12 kg | eines wässrigen Polymerlatex (hergestellt durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von Styrol; Polymerfeststoffgehalt 33 Gew.-%) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser D _{w50} von 30 nm, |
| 30 0,975 kg | Butadien sowie |

5 Gew.-% der nachfolgend beschriebenen Zuläufe I und II

- 35 vorgelegt, unter Rühren (90 U/min) und Stickstoffatmosphäre auf 95 °C erhitzt. Bei Erreichen von 80 °C wurden dem Reaktionsgemisch 1,43 kg einer 7 gew.-% wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat zugegeben. Bei Erreichen von 95 °C wurden unter Rühren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur gleichzeitig beginnend, die Restmengen der Zuläufe I und II sowie die Gesamt mengen der Zuläufe III und IV innerhalb zweieinhalb Stunden mit gleichbleibenden Zulaufströmen zudosiert, wobei der Druck am Ende des Zulaufs auf 9,1 bar (abs.) betrug. Dabei
- 40 wurden die Zuläufe I, II und III dem Polymerisationsreaktor am Boden über eine gemeinsame Zuführleitung zugeführt. Unmittelbar vor dem Eintritt der Zuführleitung in den Polymerisationsreaktor befand sich ein Megatron-Mischer (Modell MT 36-48 Dex-DW der Fa. Kinmatic Inc.), welcher bei 5000 U/min betrieben wurde. Zulauf IV erfolgte über eine separate Zuführleitung am
- 45 Boden des Polymerisationsreaktors.

Nach Beendigung der Zuläufe I bis IV wurde noch eineinhalb Stunden bei 95 °C nachpolymerisiert. Danach wurden der wässrigen Copolymerisatdispersion 0,78 kg einer 15 gew.-% wässrigen Ammoniumhydroxid-Lösung zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt.

Nach Entspannung des Polymerisationsreaktors auf Atmosphärendruck wurden der wässrigen Copolymerisatdispersion während 2 Stunden über zwei separate Zuführleitungen am Kopf des Polymerisationsreaktors die Zuläufe V und VI zeitgleich beginnend parallel zudosiert. Anschließend kühlte man die wässrige Copolymerisatdispersion auf 60 °C ab und überführte den gesamten Reaktorinhalt über einen 400 µm Beutelfilter in einen Desodorierkessel. Der Filtrationsvorgang benötigte 10 Minuten. Danach wurde bei dieser Temperatur für 3 Stunden und unter weiterem Rühren 4 bar-Wasserdampf am Boden des Desodorierkessels eingeleitet, wobei der austretende Wasserdampf zur Abscheidung von flüchtigen Bestandteilen einem Kühler zugeführt wurde. Dabei mitgerissene wässrige Copolymerisatdispersion wurde abgetrennt und in den Desodorierkessel zurückgeführt. Anschließend wurde die wässrige Copolymerisatdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Menge des im Beutelfilter verbleibenden Siebkoagulats betrug 80 g (feucht). Der Polymerisatfeststoffgehalt betrug 55,5 Gew.-% und die Menge an Feinkoagulat betrug 105 ppm, jeweils bezogen auf die wässrige Copolymerisatdispersion. Die mittlere Teilchengröße wurde zu 140 nm bestimmt. –

Zulauf I ist eine wässrige Lösung hergestellt aus:

| | | |
|----|----------|--|
| 20 | 16,70 kg | entionisiertem Wasser |
| | 0,52 kg | einer 25 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid |
| | 1,16 kg | einer 28 gew.-%igen wässrigen Lösung des Texapon® NSO |

Zulauf II:

| | | |
|----|----------|------------------------|
| 25 | 28,25 kg | Styrol |
| | 2,25 kg | Acrylsäure |
| | 0,57 kg | tert.-Dodecylmercaptan |

Zulauf III:

| | | |
|----|----------|----------|
| 30 | 18,53 kg | Butadien |
|----|----------|----------|

Zulauf IV:

| | | |
|----|---------|---|
| 35 | 5,71 kg | einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumperoxodisulfat |
|----|---------|---|

Zulauf V:

| | | |
|----|---------|---|
| 40 | 2,00 kg | einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid |
|----|---------|---|

Zulauf VI ist eine Reduktionsmittellösung hergestellt aus:

| | | |
|----|---------|-----------------------|
| 45 | 0,10 kg | Natriumbisulfit |
| | 0,07 kg | Aceton |
| | 1,09 kg | entionisiertes Wasser |

Vergleichsbeispiel

5 Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass Zulauf I über eine Zulaufleitung am Kopf und die Zuläufe II bis IV über eine gemeinsame Zulaufleitung am Boden des Polymerisationsreaktors zugeführt wurden.

10 Die erhaltene wässrige Copolymerisatdispersion wurde filtriert, wobei für den Filtrationsvorgang 30 Minuten benötigt wurden. Die Siebkoagulatmenge wurde zu 890 g (feucht) bestimmt. Die filtrierte wässrige Copolymerisatdispersion wies einen Polymeriatfeststoffgehalt von 54,1 Gew.-% und eine Feinkoagulatmenge von 165 ppm, jeweils bezogen auf die wässrige Copolymerisatdispersion, auf. Die Teilchengröße wurde zu 134 nm bestimmt.

Verfahren zur Herstellung stabiler wässriger Polymerisatdispersionen auf Basis von konjugierten aliphatischen Dienen und vinylaromatischen Verbindungen

Zusammenfassung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen wässrigen Copolymerisatdispersion durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von

10

- a) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen konjugierter aliphatischer Diene [Monomere a)],
- b) 19,9 bis 80 Gew.-Teilen vinylaromatischer Verbindungen [Monomere b)],
- c) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren [Monomere c)],
- 15 d) 0 bis 20 Gew.-Teilen ethylenisch ungesättigter Carbonsäurenitrile [Monomere d)]

sowie

20

- e) 0 bis 20 Gew.-Teilen sich von Monomeren b) unterscheidenden copolymerisierbarer Verbindungen [Monomere e)],

wobei die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten Monomeren a) bis e) 100 Gew.-Teile beträgt, in Gegenwart von Wasser und 0,1 bis 5 Gew.-Teilen Emulgatoren, bezogen auf die

25

Gesamtmonomerenmenge, wobei als Emulgatoren

- f) Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Fettsäurealkohole und/oder
- g) Salze von Estern und Halbestern von Alkylpolyoxyethylensulfosuccinaten

30

eingesetzt werden, wobei 15 bis 85 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Emulgatoren innerhalb der Zeit zugegeben werden, in der bis zu 40 % des Gesamtumsatzes der Monomeren a) bis e) erreicht ist, und wobei 1 bis 50 % der der Monomeren c) zugrundeliegenden Carbonsäuregruppen durch Zusatz von Base neutralisiert werden.